

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-249706

(43)Date of publication of application : 28.09.1993

(51)Int.Cl.

G03G 5/05  
G03G 5/07

(21)Application number : 04-344874

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 24.12.1992

(72)Inventor : JOHN W SPIEWAK  
JOHN F JANUS  
PAI DAMODAR M  
MAMMINO JOSEPH C  
ABRAMSOHN DENNIS A  
LIMBURG WILLIAM W  
DALE S RENFER  
CHEN CHEI-JEN  
DEFEO PAUL  
GRAMMATICA STEVEN J  
J MICHAEL ISLER  
SCHARFE MERLIN E  
DONALD S CYPRA

(30)Priority

Priority number : 91 814631    Priority date : 30.12.1991    Priority country : US

## (54) SINGLE LAYER PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photoresponsive org. single layer electrophotographic image forming member which can generate charge and transfer the charge, and is bipolar.

CONSTITUTION: This bipolar photoresponsive device consists of a supporting substrate and the single layer on a substrate for both of such charge generation and charge transfer as to transfer electrons or holes in order to form a latent image by the charge of a charge source at the time of forming the latent image from the positive or negative charge source. This layer consist of photoresponsive pigments or dyes, hole transfer low molecule or polymer and an electron transfer material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249706

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 1	8305-2H		
5/07	1 0 5	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-344874

(22)出願日 平成4年(1992)12月24日

(31)優先権主張番号 0 7 / 8 1 4 6 3 1

(32)優先日 1991年12月30日

(33)優先権主張国 米国(U S)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72)発明者 ジョン ダブリュー スピーワク

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580

ウェブスター サフロン レーン 773

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単層感光体

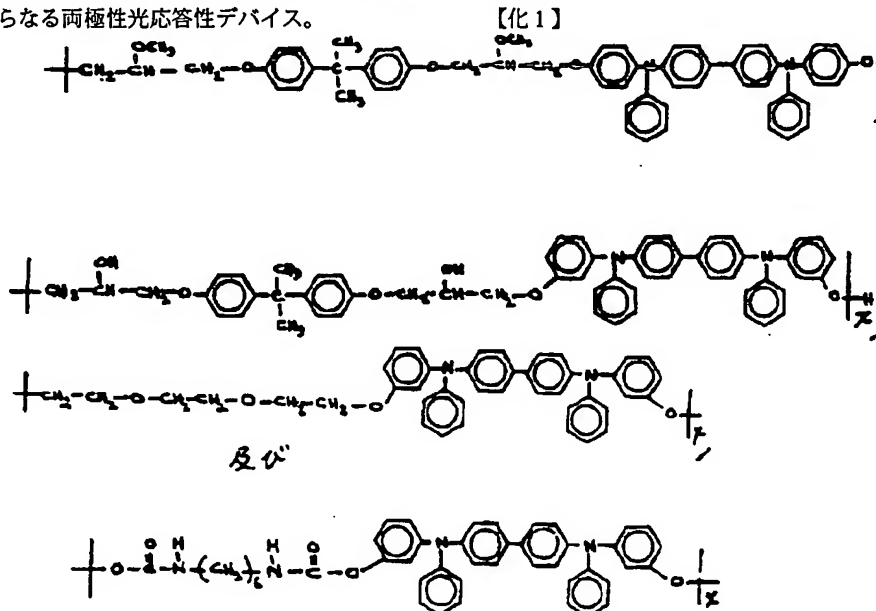
(57)【要約】

【目的】 電荷発生及び電荷輸送が可能であり、両極性である光応答性有機単層電子写真像形成部材を提供することにある。

【構成】 支持基体及び正又は負電荷源から潜像を形成する際、該電荷源の電荷による該潜像を形成させるために電子又は正孔を輸送するような電荷発生及び電荷輸送両方のための該基体上の単層からなり、該層が光応答性顔料又は染料、正孔輸送低分子又はポリマー及び電子輸送材料からなる両極性光応答性デバイス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基体及び正又は負電荷源から潜像を形成する際、該電荷源の電荷による該潜像を形成させるために電子又は正孔を輸送するような電荷発生及び電荷輸送両方のための該基体上の単層からなり、該層が光応答性顔料又は染料、正孔輸送低分子又はポリマー及び電子輸送材料からなる両極性光応答性デバイス。



からなる群から選択される請求項2記載の光応答性デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般的に電荷発生及び電荷輸送が同時に可能な光応答性デバイスの両極性厚層に関する。

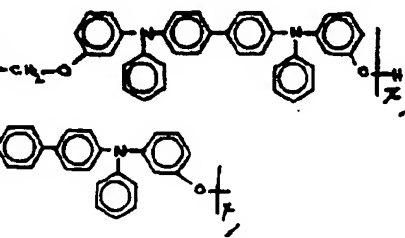
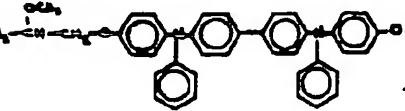
## 【0002】

【従来の技術】電子写真技術において、導電層上の光導電層からなる電子写真プレートは、まず光導電層の表面を均一に静電的に帯電させることによって像形成される。次いでプレートは、光のような活性化電磁照射の像に露光され、光導電性絶縁層の照射領域内の電荷を選択的に消散させるが、非照射領域内に静電潜像は残る。次いでこの静電潜像は、光導電性絶縁層の表面に検電トナー微細粒子を付着させることによって可視像を形成するために現像される。得られた可視トナー像は、紙のような適切な受像体に転写することができる。この像形成プロセスは、再使用可能な光導電絶縁層により多数回繰り返される。更に高度の高速電子写真コピー機、複写機及びプリンタが開発されたので、画像品質の劣化がサイクリングで起こった。更に高速で作動する複雑で非常に精巧な複写及び印刷システムのために感光体について狭い動作制限を含む厳しい要件が出された。例えば多くの新しい光導電性像形成部材に見られる多層は、高可撓性

【請求項2】 該電子輸送材料がフルオレニリデンマロニトリル誘導体からなり、該正孔輸送ポリマーがジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーからなる請求項1記載の光応答性デバイス。

【請求項3】 ジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーが

## 【化1】



で、隣接の層に良く付着し、数千サイクルしばしば数千の逐次サイクルにわたって優れたトナー像を得るために狭い動作制限内で予想できる電気特性を示さねばならない。また非常に限定されたスペースに圧縮された感光体ベルト系に小さな直径の支持ローラーを使用するコンパクトな像形成機においては、表面寿命の長い可撓性感光体が現在強く求められている。また小さな直径の支持ローラーは、トナー像が転写した後、感光体ベルトの表面からコピー紙シートを自動的に取り除くためにコピー紙のビーム強度を用いる簡単な信頼できるコピー紙ストリッピングシステムに非常に好ましい。しかしながら直径が例えば約1.75インチ(19ミリメートル)以下の小さなローラーは、感光体ベルト材料が可撓性ベルト感光体として頻繁に自然故障するようになる高レベルまで感光体の機械的作業基準の限界値を上げる。更にまたそのような機械的性能の限界値は、ポリマーバインダー中の低分子材料の結晶化又は劣化の原因となる。

【0003】電子写真像形成システムで使用されている単層感光体の1種は、導電性基体及び電荷発生及び輸送単層からなる。電荷発生及び輸送層は、しばしば高活性でユニポーラであるカルコゲン物質からなる。“ユニポーラ”とは、物質が単一の電荷符号を輸送することを意味する。層の表面電荷を像として放電するために、カルコゲン物質に強く吸収される周波数の光線が用いられるので層の大部分には透過しない。従って表面近くの物質

の領域は電荷発生層として作用し、物質の大部分は電荷の1符号に対する電荷輸送層として作用する。また電子写真像形成システムで使用されている別の単層感光体は、導電性基体及びPVK〔ポリ(ビニルカルバゾール)〕及びTNF(2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン)からなる電荷移動複合体からなる。ユニポーラ単層電子写真像形成部材に関連する問題点は、その部材によって輸送されたものと反対の極性の物質の大部分で生成される電荷が捕捉されるようになることである。これらの捕捉電荷は、電子写真応用において像のバックグラウンドの増加及び数千サイクルをランする機械のサイクル不安定性等いくつかの問題点を引き起こすことが知られている。前記電荷移動複合体単層感光体による別の問題点は、好ましくない環境の影響と安全性である。電子写真像形成システムにおいてベルトとして使用されている多層感光体の1種は、基体、導電層、電荷ブロッキング層、電荷発生層及び電荷輸送層からなる。電荷輸送層はしばしばポリマー膜形成バインダーに分散又は溶解した活性化低分子からなる。一般的に、輸送層のポリマー膜形成バインダーはそれ自体電氣的に不活性であり、活性化分子を含むと電氣的に活性になる。“電氣的に活性”とは、物質が電荷発生層の物質からの光生成電荷キャリアの注入を支持することができ、活性層の表面電荷を放電するために電氣的活性層を介してこれらの電荷キャリアを輸送させることができることを意味する。また多層型感光体は、更に抗カール裏打層、接着層及びオーバーコーティング層のような層からなる。多層電子写真部材に関連する問題点は剥離である。多層像形成部材の種々の層が異種物質を含むので、それらの物質の付着性が異なるであろう。更に多層電子写真像形成部材の製造には時間が長いことやコストの問題また多層のため不完全性の確率が高いことが関係する。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで単層が電荷発生及び電荷輸送の同時に可能な単層電子写真像形成部材が求められたのであり、ここで像形成部材は両極性であり、正又は負電荷モードで動作できるものである。本発明の目的は、摩耗及び剥離に対する耐性の改良、より高い環境的安全性及び単位製造コスト(UMC)の低下を有する感光体を提供することである。また本発明の目的は、単層電子写真像形成部材を提供することであり、ここで単層は電荷発生及び電荷輸送が可能であり、両極性である。また本発明の目的は、支持基体及び基体上の光応答性有機層を有する電子写真像形成部材を提供することであり、ここでこの層は光応答性顔料、フルオレニリデンマロニトリルのような電子輸送低分子及びジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーの混合物からなる。また更に本発明の目的は、支持基体及び基体上の光応答性有機層を有する電子写真像形成部材を提供することであり、ここでこの層はフルオレニリデンマロニ

トリル及びジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーの混合物からなり、これら2成分の電荷移動複合体のため光応答性である。また更に本発明の目的は、支持基体及び基体上の光応答性有機層を有する電子写真像形成部材を提供することであり、ここでこの層は光応答性顔料、ポリ(エーテルカーボネート)、PEC及びフルオレニリデンマロニトリルの混合物からなる。ポリ(エーテルカーボネート)、PECは、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン及びジエチレングリコールビスクロロホーマートの反応生成物である。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの及び他の目的は、電荷発生及び電荷輸送の両方を行い、正又は負帯電モードで機能する有機単層を有する感光体を与えることによって達成される。感光体は、基体及び両極性光応答性有機層からなり、ここで層はフルオレニリデンマロニトリル誘導体のような電子輸送物質及びジヒドロキシテトラフェニルベンザジン又はそれを含むポリマーのような正孔輸送低分子からなる。場合によっては、輸送物質は縮合ポリマー(ドナータイプユニットを含む)の光応答性電荷移動複合体、例えばジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマー及びフルオレニリデンマロニトリル誘導体の複合体として混合される。光応答性染料はこの実施態様においては任意である。また、輸送物質は分けられて光応答性顔料又は染料と混合される。更に場合によっては、層は光応答性顔料又は染料、ポリ(エーテルカーボネート)(PEC)電荷輸送ポリマー及びフルオレニリデンマロニトリル誘導体の混合物からなる。電子輸送物質は、フルオレニリデンマロニトリル誘導体(好ましくは4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン)マロニトリルのような電子輸送低分子であることが好ましい。光応答性顔料は、例えばフタロシアニンのような顔料、アゾ顔料、三方晶Se粒子等から選択される。光応答性染料もまた用いられる。赤外感度にはバナジルフタロシアニン又は可視感度にはMonolite Red 2Yが好ましい。好ましい実施態様において、両極性結合発生-輸送厚層はフルオレニリデンマロニトリル誘導体及びジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーから生成される光応答性電荷移動複合体からなることができる。また層の光応答性は、テトラフェニルベンザジン単位含有ポリマーポリ(エーテルカーボネート)及び電子受容体4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデンマロニトリルを有する構成成分の電荷移動複合体から生成することができることが好ましい。テトラフェニルベンザジン含有ポリマーは米国特許第4,801,517号、同第4,806,443号、同第4,806,444号、同第4,818,650号、同第4,871,634号、同第4,935,487号、同第4,956,440号及び同第5,028,687

号に記載されており、その全開示をここに引用する。

【0006】(発生一輸送)単層は適切なあらゆる金属の導電性支持ドラム又は膜(Al、Ti、Ti-Zr、Ni)又は非金属の導電層(バインダー中のカーボンブラック、単独又はバインダー中のCuI、バインダーに結合したポリ(ピロール)等)を被覆した支持体に被覆することができる。支持体は、一般的にポリエステル(Mylar、Meline x等)のような熱可塑性膜又はフェノール又はポリエステル物質のような熱硬化性ドラムである。支持体はまた押出カーボンブラック充填ポリマーバインダーのような非金属の導電性ドラムであることができる。コーティングプロセスはドローバー、スピン、ディップ、ウェブ又はスプレーコーティングのような適切なあらゆるコーティングプロセスであることができる。正孔及び/又は電子ブロッキング及び/又は接着層として機能する中間の薄層は任意である。使用される場合、そのような層としてはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)及び他の関連した及び関連しないヒドロキシル物質及び他の適切なあらゆる正孔及び/又は電子ブロッキング層組成物が挙げられる。接着層組成物は、DuPontの49000 ポリエステル、GoodyearのVitel 樹脂(PE-100&200等)又はゼログ

ラフィーサイクリングを妨害しない他の適切なあらゆる接着剤組成物であることができる。両極性結合発生一輸送厚層は、PEC、ポリ(エーテルカーボネート)のような正孔輸送バインダー及びBCFM、(4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン)マロニトリルのような電子輸送低分子を含むことが好ましい。他の多くの正孔輸送低分子及びポリマーバインダー及び電子輸送低分子も知られており、本発明に有効である。その代表的な物質は米国特許第4,515,882号に開示されており、その開示を全てここに引用する。正孔輸送ポリマーバインダー及び電子輸送低分子は、少なくとも一部に上記ドナーとアクセプタとの電荷移動複合体を含有する固体状態の溶液を溶媒の蒸発後(ドライコーティングとして)生成するものである。この組成物は、場合によっては感光性顔料又は染料も含められ、これは赤外照射を吸収あるいは吸収しないが、一般的に可視照射を吸収する。顔料はポリマー低分子の固体状態の溶液に不溶のままであり、PECとBCFMで生成させる電荷移動複合体と一緒に電荷発生部位として機能する。

【0007】本発明の実施態様の具体的な感光体のパラメーターは次の通りである。

	良好	好適	最適
単層 厚さ(マイクロメートル)	1-50	5-40	10-25
PEC/BCFM (モル比) <sup>a</sup>	0.1-10.0	0.3-5.0	0.3-3.0
VOPc 充填 (VOPc / PEC重量比)	.001-2.0	.005-1.5	.01-1.0

a BCFMモルに対するPEC繰り返し単位のモル比

単層感光体の著しい利点は、現在用いられている有機感光体の数層とは反対に、1層しか作らない点でコストの節約(単位製造コストの低下)が考えられる。また感光体収量は、各々の連続コーティング工程につれて不完全性のため収量が減少するので、1層デバイスでは高くなる。本発明において、発生一輸送結合層は、正孔ブロッキング及び/又は接着層を用いないでチタン化Mylar導電性基体のような基体に直接使用することができるので、製造が簡単になり、製造コストが低下する。場合によっては、発生一輸送単層を正孔ブロッキング薄層(BL)及び接着層(AL)に被覆することができるが、これらの薄層はほとんどの条件に電気的に機能する感光体を得るのに必要としない。ブロッキング及び接着層を使用するかどうかにかかわらず、シートデバイス(電気試験に用いられるドラム)のカッティング及びテープ取り付け及び取り外し中剥離の証拠は示さなかった。一般に、電気試験が手動の場合剥離の傾向を示さない感光体は接着の失敗がなく十分機能する接着がある。またポリ(エーテルカーボネート)機能性は良好な表面のぬれとほとんどの境界面の付着を促進する。

【0008】本発明の感光体は正帯電の場合感度が高いが、デバイスは正あるいは負帯電であっても(両極性である)、特に低容積コピー機/プリンタで機能する。正帯電デバイスはまた中及び高容積高速ゼログラフィー機でを使用することができる。正帯電の主な利点は次の2点である。a)コロナからオゾン及び窒素酸化物の生成が少ないので、他のゼログラフィー部品の寿命が高められる(特にコロトロン電荷領域のゴム材)及びb)感光体のより均一な電荷密度が得られ、より均一なゼログラフィー像(特に固体領域)を可能にする。非変異原PEC及びBCFMを電子ドナー及びアクセプタ分子として各々使用する場合また非変異原VOPcを顔料として使用する場合、得られた有機感光体は処分できる(この時点での公害は知られていない)ので、特にカートリッジを使用する低容積機に有効である。ポリマー物質、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)及び低分子2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン(TNF)を使用するフォトレセプターは、PVK及びTNFの電荷移動(CT)複合体及び若干の複合されない成分からなり、ここで電荷キャリアは電荷移動複合体の吸収領域で

光生成される。C T 複合体及び複合されないT N F は電子を輸送し、複合されないP V K は正孔を移動する。このバルク導電性感光体（厚さ～15マイクロメートル）は市販されたが、T N F が変異原であることが決定された（Ames試験にパスしない）後、結局市場から取り除かれた。この単層デバイスの電荷発生及び輸送については、W.D.Gill, "Drift Mobilities in Amorphous Charge Transfer Complexes of Trinitrofluorenone and Poly(N-Vinylcarbazole)", J. Appl. Phys. 43, 5033-5040 (1972) の論文に記載されている。本発明は非変異原である。本発明の好ましい単層デバイスは非変異原である（Ames試験パス）。本発明は、780nmで電荷移動複合体に十分な電荷光生成が生じないようなので赤外線感光顔料（VOPc）を主な光生成源として使用するものである。従って前述の変異原デバイスに対して本発明のもう一つの利点は、赤外光電荷発生であり、ガリウム-砒素及びガリウム-アルミニウム-砒素レーザーダイオード及び更にコンパクトなプリンタステーションを使用することができる。PECは平均してマグニチュード約2桁PVKより速く正孔を輸送する（PECのドリフト移動度～ $10^{-4}$ 及びPVK $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/ボルト・秒）。（4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン）マロニトリル（BCFM）及びPEC電荷移動複合体（PEC-BCFM）は電子を輸送する。PEC-BCFM電荷輸送複合体は正孔も輸送する。

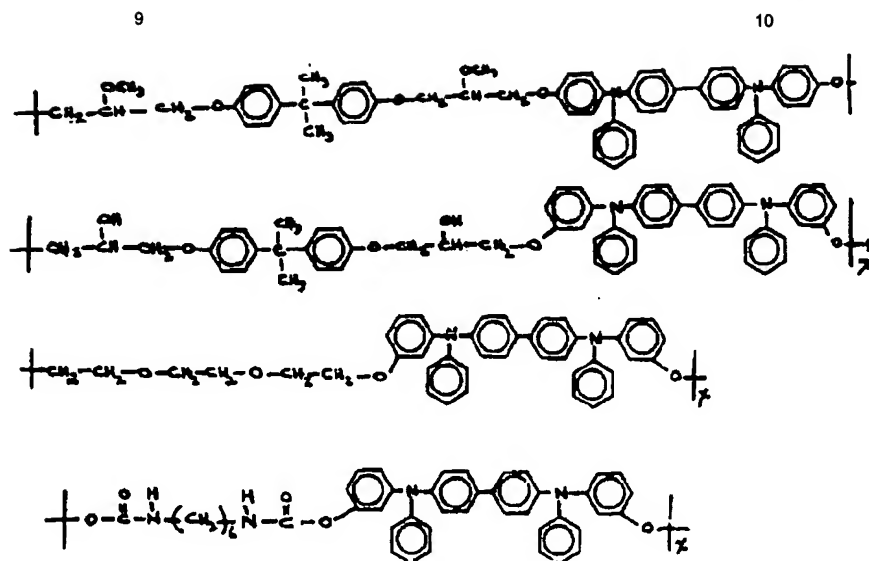
【0009】更に本発明の実施態様の利点は、ほとんどの有機溶媒におけるBCFMの溶解度の増加である（例えばTNFに対して）。BCFMの溶解度の増加によりPEC-BCFM顔料組成物の処方及びコーティングが容易になる（良好な分散液に対して溶媒を選択し易い）。上記BCFMの他にヘキシル及びオクチルエステル、（4-p-n-ブチルフェニルカルボニル-9-フルオレニリデン）マロニトリル及び（4-p-n-ペンチル-4-ビフェニルカルボニル-9-フルオレニリデン）マロニトリルのような他のフルオレニリデンマロニトリル誘導体も適切な電子輸送物質として用いられる。本発明に適切な他のフルオレニリデンマロニトリル誘導体としては米国特許第4,474,865号に記載されるものがあり、その開示を全てここに引用する。VOPcの代わりあるいは他に、顔料が感光性である放射線に露光した場合、正及び負キャリアを生成させるために他の適切な顔料（赤外線又は非赤外線活性）が分散液に混入される。顔料は、個別に又は入射放射線の波長範囲によって

十分使用されるかあるいはされない幅の広い波長吸収範囲を生成させる他の顔料と組み合わせて用いられる。いくつかの適切な顔料としては、t-セレン、バナジルフタロシアニン、金属を含まないフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ベンズイミダゾールペリレン、ジプロモアントロン、2,7ビス（2-ヒドロキシ-3-（N-2-クロロフェニルカルボキサミド）-1-ナフチルアゾ）-9-フルオレノン、2,7ビス〔2-ヒドロキシ-3-（5-クロロ-2-ベンズイミダゾリル）-1-ナフチルアゾ〕-3,6-ジクロロ-9-フルオレノン及びトリシアゾ顔料が挙げられる。本発明に適切な米国特許第4,508,803号及び同第4,886,722号に記載されている対称及び非対称スクアラインとしては、ビス（2-フルオロ-4-メチルベンジルアミノフェニル）スクアライン、ビス（2-フルオロ-4-メチル-p-クロロベンジルアミノフェニル）スクアライン、ビス（2-フルオロ-4-メチル-p-フルオロベンジルアミノフェニル）スクアライン、ビス（2-フルオロ-4-メチル-m-クロロベンジルアミノフェニル）スクアライン、4-ジメチルアミノフェニル-4-メトキシフェニルスクアライン、2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル-4-メトキシフェニルスクアライン及び2-フルオロ-4-ジメチルアミノフェニル-3,4-ジメトキシフェニルスクアラインが挙げられる。

【0010】本発明においてPECに電氣的に類似した他のジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーは、PECの代わりに用いることができる。米国特許第4,818,650号（この開示を全てここに引用する）には、PECの電氣的代用物として有効に機能するのに酸化的に十分安定な2種のジヒドロキシテトラフェニルベンザジン含有ポリマーが記載されている。メチルエーテル基（内部及び末端基として）、主鎖エーテル基及びテトラフェニルベンザジントリアリールアミン基も含むp-ジヒドロキシテトラフェニルベンザジンポリマーもPECの代わりに使用でき、また第二ヒドロキシ基、主鎖エーテル基及びトリアリールアミン基も含むm-ジヒドロキシテトラフェニルベンザジンポリマーもテトラフェニルベンザジン含有ポリマーの構造は次の通りである。

【0011】

【化2】



上記で述べたように他の既知の正孔輸送ポリマーも用いられる。

【0012】本発明においてブロッキング層は任意に用いられる。正帯電感光体の電子ブロッキング層は、感光体の像形成面からの正孔を導電層の方へ移動させる。負帯電感光体の場合には、正孔注入を防止するバリヤを生成することができる適切なあらゆる正孔ブロッキング層が用いられる。正孔ブロッキング層としては、ポリビルブチラル、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン等のポリマーあるいは窒素含有シロキサン又は窒素含有チタン化合物例えばトリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、イソプロピル4-アミノベンゼンスルホニル、ジ(ドデシルベンゼンスルホニル)チタネート、イソプロピルジ(4-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルジ(4-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリアントラニルチタネート、イソプロピルトリ(N,N-ジメチル-エチルアミノ)チタネート、チタン-4-アミノベンゼンスルホネートオキシアセテート、チタン4-アミノベンゾエートイソステアレートオキシアセテート、 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (δ-アミノブチルメチルジメトキシシラン)、 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)及び $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (γ-アミノプロピルトリメトキシシラン)が挙げられ、これらは米国特許第4,338,387号、同第4,286,033号、同第4,291,110号に開示される(これらの開示を全てここに引用する)。正孔ブロッキング層にはδ-アミノブチルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン及びγ-アミノプロピルトリエトキシシランも含まれる。ブロッキング層は、連続的で厚さが約0.5マイクロメ

トル以下でなければならず、これより厚いと残留電圧が高くなり望ましくないためである。約0.005~0.3マイクロメートルのブロッキング層は、露光工程後の電荷中和を容易にし、良好な電気性能が得られるために適当である。電気的に最適な正孔ブロッキング層の場合には、厚さ10.03~0.06マイクロメートルが好ましい。ブロッキング層は、スプレー、ディップコーティング、ドローバーコーティング、グラビアコーティング、シルクスクリーニング、エアナイフコーティング、リザーブロールコーティング、真空蒸着、化学処理等のあらゆる従来の適切な手法によって塗布される。薄層を得るのに便宜上ブロッキング層は、希釈液として塗布されることが好ましく、溶媒はコーティング付着後、空気対流及び真空加熱等の従来の手法によって除去される。

【0013】ブロッキング層と電荷発生/電荷輸送単層との中間層は、接着を促進させることが望まれる。そのような層を使用する場合には、乾燥厚さ約0.01~0.3マイクロメートルが好ましく、約0.05~0.2マイクロメートルが更に好ましい。代表的な接着層としては、ポリエステル、duPont 49,000樹脂(E.I. duPont de Nemours & Co.で市販)、Vitel PE-100(Goodyear Rubber & Tire Co.で市販)、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート等の膜形成ポリマーがある。duPont 49,000及びVitel PE-100両接着層が、適度な付着力を与え、得られた像形成部材に電子写真の有害な影響を生じないために好ましい。

#### 【0014】実施例I

両極性単層(電荷発生/輸送層)感光体を次の通り処方、被覆、電気的に試験した。(1)ポリ(エーテルカーボネート)、PEC, 1.0g(0.00147モル)及び米国特許第4,806,443号の実施例III(この中の内容は全てここに引用する)に記載されているように製造した正孔輸送ポリマーをジクロロメタン8mlに(ポリシールキャ

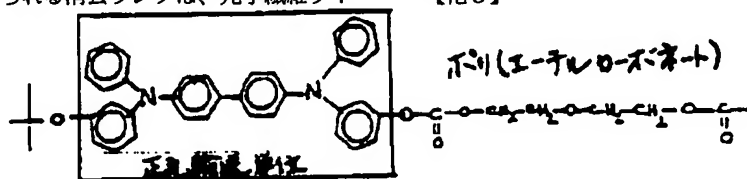


ップのついた1オンスの琥珀ビン中)手で振盪させる攪拌により約1時間溶解した。(2)この溶液に2種の顔料:赤外線感光顔料、バナジルフタロシアニン0.03g及び三方晶セレン0.03g及び#302ステンレススチール球50gを加えた。この混合液を20分間ペイント振盪して顔料分散液を生成した。(3)この分散液に(4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン)マロニトリル(BCFM)、電子輸送分子0.35g(0.00107モル)を加え、この分散液を10分間手で振盪して電子輸送分子を溶解した。(4)上記分散液をチタン化Mylar導電性基体にドローバー被覆(バー間4ミル)し、室温で簡単に乾燥(2.0分)した後、デバイスを35℃の強制通風炉に移し温度を25分間100℃まで徐々に上げた。デバイスを炉から取り出し、炉温度を120℃に上げてデバイスを炉に入れ、120℃で5分間乾燥した。得られた単層両極性デバイス(表1.1のデバイス1-1)は、DS No.11033 パーマスコープで測定した場合18マイクロメートルの厚さであった。このデバイスを電荷-消去100サイクルすぐ次に電荷-消去2サイクル及び電荷-露光-消去1サイクルと配列される1000サイクルを得るサイクルスキャナセットで電気的に試験し、ここで光の強さはサイクリングしながら強められ、感光性が測定される光誘導放電曲線を得た。スキャナには実験用デバイスの表面に電荷 $14 \times 10^{-8}$ クーロン/cm<sup>2</sup>を付着させるために単一のワイヤーコロトロン(幅5cm)セットを備えた。デバイスをまず負帯電モードで、直後に正帯電モードで試験した。露光光線の強さは一連の中性濃度フィルターを調節することによって強めていき、露光波長は帯域フィルターによって780 + 又は-5ナノメートルに制御した。露光光源は1000ワットXenon Arc Lampとし、38アンペアで行った。デバイスを完全に放電させるために用いられる消去ランプは、光学繊維ライ

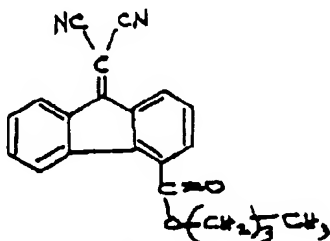
トパイプを介して放射される150ワットXenon Arc Lamp白色光源から構成された。デバイスは円周63.1cmのアルミニウムドラムにテープで取り付けられ、そのドラムを表面速度8.3インチ/秒又はサイクルタイム3秒を生じるように20rpmの速度で回転させた。全ゼログラフィシーミュレーションは、環境的に制御された光の漏れない室で環境条件(35%RH及び20℃)において行った。最初の100サイクルの負帯電モードでは、デバイス1-1(表1.1)は約700ボルト(38.9ボルト/マイクロメートル)フラットでサイクルし、暗の中では約97ボルト/秒で減衰するので残留電圧は約10ボルトで一定であった。第2の逐次100サイクルでは、上記可変部分は実質的に一定のままであり、デバイスの感光性は光放電曲線(エルグ/cm<sup>2</sup>に対する電圧)の横軸に対する最初の勾配を外挿することによって算出し、39-40エルグ/cm<sup>2</sup>を得た。デバイスを著しく停止させずに(〜10分の遅れ)、コロトロンの極性を反対にし、同じ電気試験配列を正帯電モードで行った。最初の100サイクルの場合、このデバイスは約595ボルト(33.0ボルト/マイクロメートル)フラットでサイクルし、暗の中では約126ボルト/秒で減衰するので残留電圧は約10ボルトで一定であった。第2の逐次100サイクルでは、上記可変部分は実質的に一定のままであり、また光放電曲線の横軸に対する初期勾配を外挿することによって算出したデバイスの感光性は、約7-8エルグ/cm<sup>2</sup>であった。電子輸送低分子、(4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン)マロニトリルに対するポリ(エーテルカーボネート)の正孔輸送単位の化学量論比は、正孔輸送及び電子輸送単位を下記に示す通り構造的に定義した後得られた。

【0015】

【化3】



$$\frac{\text{正孔輸送単位分子量}}{\text{全繰り返し単位分子量}} = \frac{486.62}{678.75} \times 100 = 71.7\%$$



## 電子輸送分子

(4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン) マロニトリル

【0016】このように実施例1で用いた化学量論により、正孔輸送化合物はマロニトリル電子輸送分子に対して約1.39~1.0モル過剰量で有利である。第2デバイス(表1.1のデバイス1-2)はバナジルフタロシアン0.02gを用い、三方晶セレンを除いた以外は上記の通り処方した。実施例Iのこの第2デバイスでは、550nmの標準露光(Seに対して)がデバイスを著しく放電しないので、長い波長(780nm)露光だけが実行可

表1.1

試験可変部分

デバイスNo.	サイクル電気結果			
	負電荷		正電荷	
電荷(ボルト/ $\mu\text{m}$ )	1-1	1-2	1-1	1-2
残留電圧(ボルト)	38.9	37.9	33.0	31.6
暗減衰(ボルト/秒)	10	10	10	10
感度(エルグ/ $\text{cm}^2$ )	97	81	126	118
	39-40	30-31	7-8	9-10

【0018】上記負帯電デバイスは、電荷レベルが高い、暗減退が低い及び感光性が低いことが確認される。感度値が低くなるほど、デバイスの実際の感度は高くなる。正帯電デバイスは、負帯電された同じデバイスより低レベルに帯電され、わずかに暗減衰する。しかしながら正帯電モードの感度は、負帯電デバイスの約4倍であった。

## 【0019】実施例II

この実験の目的は、(発生-輸送)単層デバイスに赤外線感光顔料、バナジルフタロシアニンの充填を増加することによって受けるサイクル電気特性の変化を観察することであった。分散液処方規模は、実施例Iで用いたものの2倍とした。(1)ポリ(エーテルカーボネート)、PEC、2.03g(0.003モル)及び(4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン)マロニトリル、0.66g(0.002モル)をジクロロメタン16mlに(ポリシールキャップのついた2オンスの琥珀ビン)手で振盪させる攪拌により約1時間溶解した。

(2)4溶液の各々にバナジルフタロシアン(VOPc)の増加量及び#302ステンレススチール球100gを加えた。次いでこれらの混合液を1時間ペイント振盪して顔料分散液を生成した。デバイス2-1、2-2、2-3及び2-

表2.1

試験可変部分

デバイスNo.	負帯電電気結果			
	2-1	2-2	2-3	2-4
電荷(ボルト/ $\mu\text{m}$ )	36.3	30.4	29.8	31.4
残留電圧(ボルト)	10	10	10	15
暗減退(ボルト/秒)	43	102	113	151
感度(エルグ/ $\text{cm}^2$ )	23-24	27-28	25-26	34-35

【0021】

表2.2

能な選択であった。電子輸送に対する正孔輸送化学量論比は上記のままとした。デバイスコーティング及び乾燥条件及びサイクル電気試験条件及びプロトコールは不変とした。19マイクロメートルの厚さのデバイス(1-2)が得られ、これは各帯電モードの第1及び第2逐次100サイクル電気試験に著しい変化は示さなかった。デバイス1-1及び1-2のサイクル電気結果は下記表1.1にまとめられる。

【0017】

【表1】

4(表2.1及び2.2)は、VOPcを各々0.04、0.06、0.08及び0.10g含有した。(3)分散液2-1~2-3(バー間3ミル)及び分散液2-4(バー間5ミル)をチタン化MyIar導電基質からなる3層部分デバイスにドローバー被覆し、その上面に正孔ブロッキング薄層( $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランの加水分解生成物)及び薄い接着性ポリエステル(duPontのPE-49000)を被覆した。これらの薄層は、各々厚さ<0.05マイクロメートルであった。薄層に発生-輸送厚層を被覆した後、デバイスを包囲条件で乾燥(約0.5時間)して溶媒の大部分をフラッシュオフした。最後にデバイスを室温から125℃まで温度を上げながら強制通風炉で0.5時間乾燥し、次いで125℃で10分間更に乾燥した。得られた発生-輸送単層両極性デバイスは、DS No.11033 パーマスコープで測定した場合デバイス2-1~2-4の厚さが各々15、23、24及び25マイクロメートルであった。

(4)デバイスを実施例Iのように電氣的にサイクルし、それらの結果は負及び正帯電に対して各々表2-1及び2-2にまとめられる。

【0020】

【表2】

【表3】

## 試験可変部分

## 正帯電電気結果

デバイスNo.	2-1	2-2	2-3	2-4
電荷 (ボルト/ $\mu\text{m}$ )	32.3	26.3	26.3	28.8
残留電圧 (ボルト)	10	10	10	12
暗減退 (ボルト/秒)	59	113	124	161
感度 (エルグ/ $\text{cm}^2$ )	11-12	9-10	5-6	7-8

【0022】上記電気傾向は、異種帯電モードとして実施例Iに見られたものと同じである。しかしながら、バナジルフタロシアニン顔料レベルは実施例IIのデバイスで増加したので、暗減退も著しく増加し、ある意味で顔料を示すことは他の可変部分が一定であるので暗減退の増加とみなすことができる。マロニトリル電子輸送化合物に対するポリ(エーテルカーボネート)の正孔輸送化合物の化学量論比は、実施例Iの1.39:1.0に対して実施例IIでは1.5:1.0に更に増加した。

## 【0023】実施例III

両極性単層(電荷発生/輸送層)感光体を次の通り処方、被覆及び電氣的に試験した。(1)ポリ(エーテルカーボネート)、PEC、ポリマー約1g(1.5 $\times 10^{-3}$ モル)を塩化メチレン10mlに溶解する。(4-n-ブトキシカルボニル-9-フルオレニリデン)マロニトリル、BCFM、約0.5g(1.5 $\times 10^{-3}$ モル)をPECポリマー

混合液と十分に混合する。(2)チタン化Melineの基体に $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -APS、ブロッキング層及び49k接着層を5ミルドローバーを使用する通常の方法でドローバー被覆する。(3)コーティングを強制通風炉中100℃で30分間乾燥した。

(4)試料を電気確認スキャナで試験し、正及び負両極性に十分帯電することが見られ、両帯電極性に対して良好なゼログラフィー感度を有した。

## 【0024】実施例IV

PEC:BCFMの組成を1:1重量比(約1.5 $\times 10^{-3}$ モル:約3.0 $\times 10^{-3}$ モル)にした以外は実施例IIIの方法に従って両極性単層(電荷発生/輸送層)感光体を処方した。実施例IIIの方法に従ってドローバーコーティングを形成した後、試料をスキャナで試験し、正及び負両極性に十分帯電することが見られ、両電荷極性に対して良好なゼログラフィー感度を有した。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン エフ ヤヌス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580  
ウェブスター リトル バードフィールド  
ロード 924
- (72)発明者 ダモダー エム パイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14450  
フェアポート シャグバーク ウェイ  
72
- (72)発明者 ジョセフ マンミノ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526  
ベンフィールド ベラ ドライヴ 59
- (72)発明者 デニス エイ アブラムソン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14534  
ピッツフォード クレストヴィュー ド  
ライヴ 23
- (72)発明者 ウィリアム ダブリュー リンバーグ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526  
ベンフィールド クリアヴィュー ドラ  
イヴ 66
- (72)発明者 デイル エス レンファー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580  
ウェブスター カントリー マナー ウ  
エイ 10-192

- (72)発明者 チェイ イェン チェン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14625  
ロチェスター ベースナル グリーン  
8
- (72)発明者 ポール ディフェオ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14555  
ソーダス ポイント ノース フィッツ  
ヒュー ストリート 7538
- (72)発明者 スティーヴン ジェイ グランマティカ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526  
ベンフィールド ソラフブレッッド トレ  
イル 9
- (72)発明者 ジェイ マイケル イシュラー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14519  
オンタリオ アップルトウリー ドライ  
ヴ 2141
- (72)発明者 マーリン イー シャーフ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526  
ベンフィールド ヴァリー グリーン  
ドライヴ 273
- (72)発明者 ドナルド エス サイブラ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526  
ベンフィールド ジャクソン ロード  
イクステンション 138